

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI  
(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009663974    \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 93-357525/199345

XRAM Acc No: C93-158644

XRFX Acc No: N93-275942

**Tungsten thin film formation for X-ray exposure masks, etc. - by  
sputtering using mixed gas of xenon and argon**

Patent Assignee: FUJITSU LTD (FUIT )

Number of Countries: 001    Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 5263226	A	19931012	JP 9258711	A	19920317	C23C-014/34	199345 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9258711 A 19920317

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 5263226	A		7			

Abstract (Basic): JP 5263226 A

Film is formed by a sputtering process using a mixed gas of Xe and Ar as the sputtering gas. Pref. mixed gas compsn. of Ar/(Ar + Xe) in a ratio of 0.1-0.4, are used.

USE - Used for forming thin films for wiring material of semiconductor devices, or masks for X-ray exposure.

Dwg.1/10

Title Terms: TUNGSTEN; THIN; FILM; FORMATION; RAY; EXPOSE; MASK; SPUTTER;  
MIX; GAS; XENON; ARGON

Derwent Class: L03; M13; U11

International Patent Class (Main): C23C-014/34

International Patent Class (Additional): C23C-014/18; H01L-021/203;  
H01L-021/285

File Segment: CPI; EPI

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04271526     \*\*Image available\*\*

THIN FILM FORMING METHOD

PUB. NO.:     05-263226 [JP 5263226 A]

PUBLISHED:     October 12, 1993 (19931012)

INVENTOR(s):   YAGI HARUYOSHI

APPLICANT(s): FUJITSU LTD [000522] (A Japanese Company or Corporation), JP  
(Japan)

APPL. NO.:     04-058711 [JP 9258711]

FILED:           March 17, 1992 (19920317)

INTL CLASS:     [5] C23C-014/34; C23C-014/18; H01L-021/203; H01L-021/285

JAPIO CLASS:    12.6 (METALS -- Surface Treatment); 42.2 (ELECTRONICS --  
Solid State Components)

JAPIO KEYWORD: R020 (VACUUM TECHNIQUES); R115 (X-RAY APPLICATIONS)

JOURNAL:        Section: C, Section No. 1155, Vol. 18, No. 40, Pg. 76,  
January 21, 1994 (19940121)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To form a tungsten thin film low in stress and resistivity at a practical growth rate by sputtering without increasing the pressure of a sputtering gas.

CONSTITUTION: Gaseous xenon (Xe) and gaseous argon (Ar) are mixed in  $0.1 \leq \text{Ar}/(\text{Ar}+\text{Xe}) \leq 0.4$  to obtain a sputtering gas which is used to form a tungsten thin film.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-263226

(43)公開日 平成5年(1993)10月12日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	14/34	8414-4K		
	14/18	7308-4K		
H 0 1 L	21/203	S 8422-4M		
	21/285	3 0 1 R 7738-4M		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-58711

(22)出願日 平成4年(1992)3月17日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72)発明者 八木 春良

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 井桁 貞一

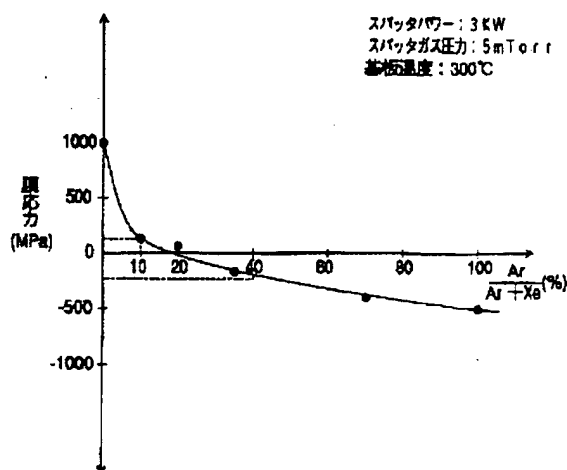
(54)【発明の名称】 薄膜形成方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、薄膜形成方法に関し、スパッタガスの圧力を高くすることなく、タングステン膜の実用的な成長速度を維持して、膜応力及び比抵抗の小さいタングステン膜をスパッタ法により形成することを目的とする。

【構成】 スパッタガスとしてキセノン(Xe)とアルゴン(Ar)とのガスの組成比を $0.1 \leq Ar / (Ar + Xe) \leq 0.4$ の範囲の割合で混合し、そのスパッタガスを用いて、タングステン薄膜を形成するように構成する。

本発明の一実施例に係るスパッタガスのアルゴンとキセノンとの組成比と膜応力との関係を示す線図



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スパッタガスとしてキセノンとアルゴンを混合し、

該スパッタガスを用いてスパッタ法によりタングステン薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】前記スパッタガスのキセノンとアルゴンのガス組成比が、次式の範囲の割合で混合されてなることを特徴とする請求項1記載の薄膜形成方法。

$$0.1 \leq \text{Ar} / (\text{Ar} + \text{Xe}) \leq 0.4$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、薄膜形成方法に関し、特に半導体装置基板上の配線材料、あるいはX線露光用マスクの吸収体としてのタングステンの薄膜形成方法に関するものである。近年、半導体装置の配線材料としては、主としてアルミ又はアルミ合金が用いられているが、配線の微細化が進むにつれてエレクトロマイグレーションやストレスマイグレーション等による断線不良の問題が深刻化している。このため、アルミ以外の金属としては、例えばタングステンやモリブデン等を配線に使う試みがなされている。中でもタングステンは、そのバルクの比抵抗が $5.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ と比較的低いため、最も注目されている。また、タングステン薄膜は、X線露光技術においてもマスクの吸収体として検討されている。

【0002】しかし、このタングステン薄膜の形成方法としては、現在スパッタ法やCVD法等があるが、CVD法によるタングステン薄膜は、酸化膜に対する密着性が極度に悪いため、TiN等の密着層（Glue Layer）が必要になるという問題がある。一方、スパッタ法によるタングステン薄膜は、酸化膜に対する密着性は良好なものの、大きな応力を持つことが知られている。

【0003】そこで、半導体装置の配線材料又はX線露光用マスクの吸収体として、できるだけ低い応力を持つタングステンの薄膜をスパッタ法を使って形成する薄膜形成方法が要請されている。

【0004】

【従来の技術】従来、タングステン膜をスパッタ法によって形成する場合は、通常はスパッタガスとしてアルゴン（Ar）が用いられていた。もちろん、アルゴン以外のクリプトン（Kr）やキセノン（Xe）等は、希ガス類としてスパッタ法に使用することができるが、高価であることなどの理由により、実際にはほとんど使われていなかった。そして、これらのスパッタガスをスパッタ法に使用する場合は、それぞれ単体で用いられていた。

【0005】そして、スパッタ法により形成されたタングステン膜は、膜に応力が生じ問題となっていた。そこで、膜応力の制御法については、以下に述べるような報告がなされている。例えば、タングステン膜の応力は、

基板温度が高くなるにつれて圧縮応力が小さくなり、所定温度以上では引っ張り応力となることが報告されている。アール・シー・サン著「ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス」46巻、112頁、1975年（R. C. Sun "J. Appl. Phys." Vol. 46, p112, 1975）。

【0006】また、タングステン膜の応力は、スパッタに用いるアルゴンガスの圧力に対して敏感であることが知られている。一般に、高融点金属を用いたスパッタ膜の場合は、スパッタガスの圧力が低い領域では圧縮応力となり、スパッタガスの圧力が高くなるにつれて引っ張り応力に変わることが知られている。ディー・ダブリュ・ホフマン及びジェイ・エイ・ソーントン著「スィン・ソリッド・フィルムズ」45巻、387頁、1977年（D. W. Hoffman and J. A. Thornton "Thin solid films" vol. 45, p387, 1977）。

【0007】また、タングステン膜以外のモリブデン薄膜では、この圧縮応力から引っ張り応力へ遷移するスパッタガスの圧力は、スパッタガスの原子量が、ネオン（Ne）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）、キセノン（Xe）と大きくなるにつれて低くなることが報告されている。ディー・ダブリュ・ホフマン及びジェイ・エイ・ソーントン著「ジャーナル・バキューム・アンド・サイエンス・テクノロジー」17巻、380頁、1980年（D. W. Hoffman and J. A. Thornton "J. Vac. Sci. Technol." vol. 17, p380, 1980）。

【0008】このように、従来のスパッタ法により形成された膜の応力制御は、スパッタガスの圧力や基板温度等の条件を制御することによって行われ、また、上記以外には、スパッタパワーを制御することによっても膜応力の制御を行うことができる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、従来のタングステンの薄膜形成方法にあっては、通常はアルゴンがスパッタガスとして単体で用いられていた。そこで、このような条件下でスループットを向上させるためには、スパッタパワーを上げてタングステン膜の成長速度を速める必要があった。ところが、スパッタパワーを上げると、タングステン膜の圧縮応力が強くなってしまふという問題があった。

【0010】図8はスパッタガスにアルゴンを用いてタングステン膜を形成した場合の膜応力とスパッタパワーとの関係線図である。図8に示すように、スパッタパワーを0.5kW→1.5kW→3kWと上げるにつれて、最初は325MPa程度の引っ張り応力であったものが、1.13kW付近で応力が「0」となり、それ以降は圧縮応力が増加して-1000MPa程度の圧縮応力を持ったタングステン膜が形成されることがわかる。

【0011】ところが、上記のように応力のあるタングステン膜をシリコン基板上などに形成した場合は、基板が反ってしまい、①フォトリソグラフィ技術などにより基板上で露光する際に焦点がずれたり、②基板自体に応力が生じて基板との接合面に欠陥が入ったり、③タングステン膜の応力で膜自体の剥離が起こったりするという問題が発生するため、できるだけ膜応力を小さくすることが行われている。

【0012】そこで、スパッタパワーを下げて成膜すれば、応力の小さいタングステン膜が得られるが、実用的な膜の成長速度である $3000\text{Å}/\text{min}$ 程度を得ようとすると、どうしても $3\text{kW}$ 程度のスパッタパワーが必要となる。このように、膜応力と膜の成長速度という相反する2つの要請を共に満足させるには、他の膜応力の低下要因を考慮する必要がある。

【0013】そこで、図9はスパッタガスにアルゴンを用いてタングステン膜を形成した場合の膜応力とスパッタガス圧力との関係線図である。図9に示すように、スパッタガスの圧力を高くすれば、タングステン膜の圧縮応力を小さくできることがわかる。ところが、スパッタガスの圧力を高くして形成したタングステン膜は、膜の密度が低下しており、例えば上記したX線露光用マスクの吸収体には適さなくなってしまうという問題がある。

【0014】その上、図10に示すスパッタガスにアルゴンを用いてタングステン膜を形成した場合の比抵抗とスパッタガス圧力との関係線図を見ると、スパッタガスの圧力が高くなるに従って、バルクの比抵抗も高くなり、配線材料としても適当でなくなるという問題がある。そこで、本発明は、このような従来の課題に鑑みてなされたものであり、スパッタガスの圧力を高くすることなく、タングステン膜の実用的な成長速度を維持して、膜応力の小さいタングステン膜をスパッタ法により形成することが可能な薄膜形成方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明による半導体装置は、上記目的を達成するため、スパッタガスとしてキセノンとアルゴンを混合し、該スパッタガスを用いてスパッタ法によりタングステン薄膜を形成するものである。請求項2記載の発明による半導体装置は、上記目的を達成するため、前記スパッタガスのキセノンとアルゴンのガス組成比が、次式の範囲の割合で混合されたものである。 $0.1 \leq \text{Ar} / (\text{Ar} + \text{Xe}) \leq 0.4$

【0016】

【作用】本発明によれば、従来はスパッタガスとして単体で用いられていたアルゴンと、高価なためにスパッタガスとしてはほとんど使われていなかったキセノンを適当な組成比で混合したスパッタガスを構成し、そのスパッタガスを使ってマグネトロンスパッタ装置によりタ

ングステン薄膜を形成するようにしたため、スパッタガス圧力を高くすることなく、タングステン膜の実用的な成長速度を維持しながら、膜応力や比抵抗の小さいタングステン膜を形成することができた。

【0017】より詳しくは、本発明者らは、上記発明を創作するにあたって、スパッタガスとして単体のキセノンを使ってタングステン膜をスパッタ法により形成し、膜応力とスパッタガス圧力との関係（図6参照）及び比抵抗とスパッタガス圧力との関係（図7参照）を調べた結果、以下のようなことがわかった。なお、スパッタパワーや基板温度条件等は、従来の図9、10と同じ条件で行っている。

【0018】すなわち、図6に示すスパッタガスにキセノンを用いてタングステン膜を形成した場合の膜応力とスパッタガス圧力との関係線図を見ると、スパッタガス圧を増加させると非常に大きな引っ張り応力を有する膜となることが分かった。また、図7に示すスパッタガスにキセノンを用いてタングステン膜を形成した場合の比抵抗とスパッタガス圧力との関係線図を見ると、その比抵抗は、図10に示すスパッタガスにアルゴンのみを用いた従来の場合よりは低くなることがわかった。

【0019】このため、上記結果に基づいて本発明者らは、アルゴンを単体で用いてスパッタ法により形成したタングステン膜の圧縮応力と比抵抗を低下させる要因として、従来はそれぞれ単体で使われていた上記キセノンをアルゴンと適当な組成比で混合させることを思い到った。そして、その適正な組成比を調べた結果、図1に示すように、実用的な成長速度（ $3000\text{Å}/\text{min}$ ）を維持するために必要な $3\text{kW}$ 程度のスパッタパワーを用いて、膜密度や比抵抗に支障の無い例えば $5\text{mTorr}$ 程度のスパッタガス圧力とし、シリコン基板等に好適な $300^\circ\text{C}$ の基板温度条件下において、アルゴンとキセノンを、 $0.1 \leq \text{Ar} / (\text{Ar} + \text{Xe}) \leq 0.4$ の範囲のガス組成比としたことにより、膜応力がプラス・マイナス $150\text{MPa}$ 以下となり、より好ましくは $\text{Ar} / (\text{Ar} + \text{Xe}) = 0.2$ の場合に膜応力が $100\text{MPa}$ 以下となることがわかった。

【0020】

【実施例】以下、本発明を図面に基づいて説明する。図1は本発明の一実施例に係るスパッタガスのアルゴンとキセノンとの組成比と膜応力との関係を示す線図であり、図2は本発明の一実施例で用いたマグネトロンスパッタ装置の構成断面図であり、図3はアルゴンとキセノンを混合させてスパッタガスとした場合のスパッタガス圧力と膜応力との関係を示す線図であり、図4はアルゴンとキセノンを混合させてスパッタガスとした場合のスパッタガス圧力と比抵抗との関係を示す線図であり、図5は本実施例のスパッタガスと従来のアルゴンのみを用いたスパッタガスとを比較してスパッタパワーと成長速度との関係を示す線図である。

【0021】図2において、1はスパッタガスを導入して反応を起こさせるチャンバ、2はチャンバ1内にスパッタガスを導入するガス導入口、3はチャンバ1からスパッタガスを排気するクライオ真空ポンプ、3aは排気コンダクタンスの調整のためのバルブ、4はチャンバ1内に設けられてスパッタ膜を形成する材料（ここではタングステン）を載せるターゲット、5はターゲット4に平行な磁力線（平行磁場）6を発生させるマグネット、7はターゲット4でスパッタされた原子、8はタングステン膜を形成するシリコン基板である。

【0022】まず、本実施例のマグネトロンスパッタ装置は、図2に示すように、チャンバ1内のマグネット5により、ターゲット4に対して平行磁場6を形成する。ここで、ガス導入口2からスパッタガスが導入されると、前記平行磁場6にスパッタガスによる非常に強いプラズマが形成される。本実施例のスパッタガスは、アルゴンとキセノンの組成比を $Ar/(Ar+Xe)=0.2$ 、すなわち $Ar:Xe=1:4$ の流量比で導入するようにしたものである。このため、平行磁場6にアルゴン( $Ar^+$ )とキセノン( $Xe^+$ )のプラスのイオンができる。そして、図示しない電極によりターゲット4を直流の200～600V程度の負電圧を印加してマイナスとしたため、 $Ar^+$ と $Xe^+$ とがターゲット4に当たってタングステンをスパッタし、ターゲット原子を叩き出す。

【0023】この $Ar^+$ と $Xe^+$ とがターゲット4に当たる際のエネルギーは、ターゲット4に印加した電圧に応じて、300Vを印加していれば300eV程度のエネルギーを持っている。そして、 $Ar^+$ と $Xe^+$ は、このエネルギーによって加速されてターゲット4に当たるが、全ての粒子がスパッタを行うのではなく、一部の $Ar^+$ と $Xe^+$ はターゲット4に当たると中性粒子となって跳ね返って、シリコン基板8上に形成するタングステン膜に入り込んでしまい、タングステン膜に圧縮応力を形成することになる。この中性粒子がシリコン基板8側に飛んでくる割合を少なくするには、ターゲット4側に印加する電圧を下げればよいが、この電圧を下げるとタングステン薄膜の形成速度が低下して、スループットが悪くなる。

【0024】ところが、本実施例のスパッタガスは、従来のアルゴン以外に原子量の大きいキセノンが多く混合されているため、必ずしも明らかではないが、電圧を上げてもターゲット4に跳ね返ってシリコン基板8まで届くキセノンの中性粒子のエネルギーは、 $Ar$ の場合と比べて小さく、タングステン膜中への付着確率が小さいと考えられる。従って、圧縮応力の発生に関してスパッタパワーの依存性がアルゴンに比べて少ないと推測される。

【0025】このため、図3に示すように、スパッタガスの組成比が $Ar/(Ar+Xe)=0.2$ の場合は、

3kW程度のスパッタパワーを使い、300℃の基板温度条件下において、スパッタ法を用いてタングステン薄膜を形成すると、スパッタガス圧力が1～7.5mTorrの広いガス圧力範囲で、100MPa以下の引っ張り応力を有するタングステン薄膜とすることができる。

【0026】また、図1に示すように、スパッタガスの組成比が $0.1 \leq Ar/(Ar+Xe) \leq 0.4$ の場合は、応力が150MPa以下のタングステン薄膜を得ることができる。また、キセノンは、上記図7で示したように、アルゴン（図10）の単体の場合と比べて比抵抗を小さくすることができる。このため、キセノンとアルゴンを混合したスパッタガスを用いた場合は、図4に示すように、スパッタガス圧が7mTorr以下であれば、配線層として使用できる $10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 以下の比抵抗を持ったタングステン薄膜が得られる。

【0027】ところで、図2に示すチャンバ1内のスパッタガス圧力を上げると、スパッタガスの原子が増加するため、ターゲット4に当たって跳ね返った中性粒子がチャンバ1内に増えた他の原子と衝突して、基板8側へ到達し難くなることから、圧縮応力を低下させることができる。しかし、上記のようにチャンバ1内のスパッタガスの圧力を上げる場合は、通常、3aのコンダクタンスバルブを調整して排気能力を落とすことによって行われるため、チャンバ1内の不純物（水、酸素等）を排気する能力も低下し、これらの不純物がタングステン膜内に取り込まれ易くなる。このことから、前述したように、形成されるタングステン薄膜の比抵抗が上がったり、膜の密度が悪くなると考えられている。

【0028】このように、チャンバ1内のスパッタガス圧力を上げて圧縮応力を小さくする方法は、採用することが難しく、本実施例のようにガス圧力を上げることなく応力の低下が図れる方法が望ましい。さらに、図5は本実施例のスパッタガスを用いた場合と従来のアルゴンのみを用いたスパッタガスとでタングステン薄膜を形成した場合に、それぞれ印加したスパッタパワーに対して膜の成長速度がどの程度違ってくるかを比較したものである。図5に示されるように、アルゴンとキセノンを混合した本実施例の場合は、スパッタパワーを3kWとすると、3600Å/min程度と成長速度が速いため、2.5kW程度までスパッタパワーを下げて3000Å/min程度の成長速度が得られ、圧縮応力などをさらに小さくすることができる。

【0029】これに比べて、従来のアルゴンのみの場合は、スパッタパワーを3kWとすると、3100Å/minとなり、これ以上スパッタパワーを下げると実用的な成長速度である3000Å/minを下回ってしまうことになる。なお、図5に示す条件下において、単体のアルゴンでスパッタ法で形成したタングステン薄膜は、-500MPaの圧縮応力が生じ（図8参照）、比抵抗も $14 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ となるため（図10参照）、このまま

では使用することが出来ないものである。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、タングステン薄膜をスパッタ法により形成する際に、スパッタガスとしてアルゴンとキセノンの混合ガスを用いることにより、広いスパッタガス圧力の範囲がとれ、応力が低く、かつ低抵抗な膜を形成することが可能である。このため、本発明の薄膜形成方法は、信頼性が高く安定した半導体装置の配線を形成したり、X線露光用マスクの吸収体を形成する場合に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係るスパッタガスのアルゴンとキセノンとの組成比と膜応力との関係を示す線図である。

【図2】本発明の一実施例で用いたマグネトロンスパッタ装置の構成断面図である。

【図3】アルゴンとキセノンとを混合させてスパッタガスとした場合のスパッタガス圧力と膜応力との関係を示す線図である。

【図4】アルゴンとキセノンとを混合させてスパッタガスとした場合のスパッタガス圧力と比抵抗との関係を示す線図である。

【図5】本実施例のスパッタガスと従来のアルゴンのみを用いたスパッタガスとを比較してスパッタパワーと成

長速度との関係を示す線図である。

【図6】スパッタガスにキセノンを用いてタングステン膜を形成した場合の膜応力とスパッタガス圧力との関係線図である。

【図7】スパッタガスにキセノンを用いてタングステン膜を形成した場合の比抵抗とスパッタガス圧力との関係線図である。

【図8】スパッタガスにアルゴンを用いてタングステン膜を形成した場合の膜応力とスパッタパワーとの関係線図である。

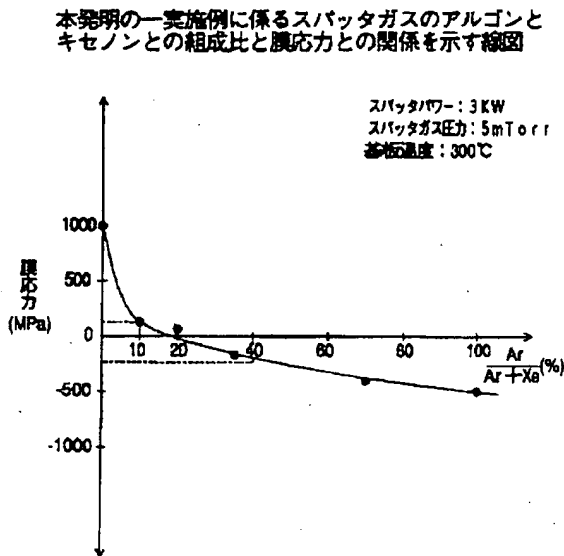
【図9】スパッタガスにアルゴンを用いてタングステン膜を形成した場合の膜応力とスパッタガス圧力との関係線図である。

【図10】スパッタガスにアルゴンを用いてタングステン膜を形成した場合の比抵抗とスパッタガス圧力との関係線図である。

【符号の説明】

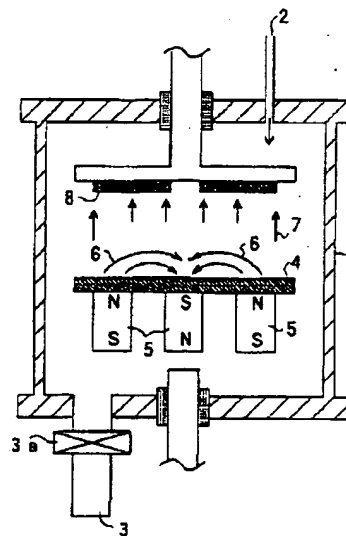
- 1 チャンバ
- 2 ガス導入口
- 3 クライオ真空ポンプ
- 4 ターゲット
- 5 マグネット
- 6 磁力線（平行磁場）
- 8 シリコン基板

【図1】



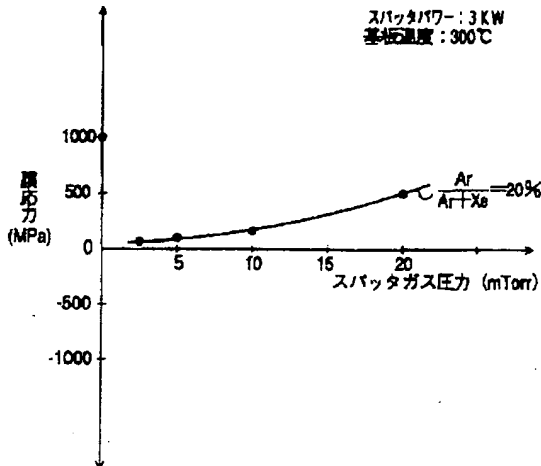
【図2】

本発明の一実施例で用いたマグネトロンスパッタ装置の構成断面図



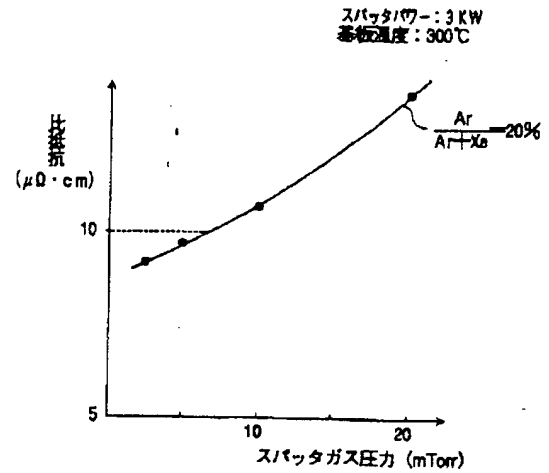
【図3】

アルゴンとキセノンとを混合させてスパッタガスとした場合のスパッタガス圧力と膜応力との関係を示す線図



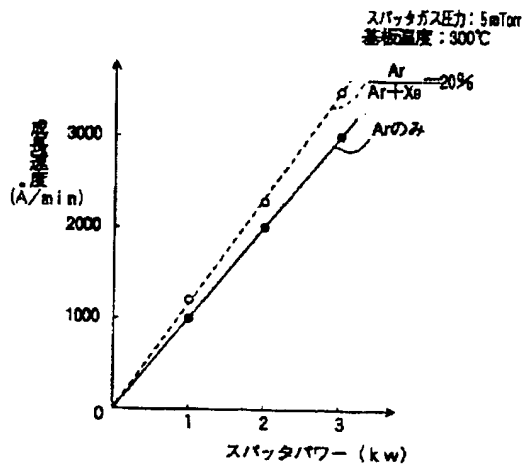
【図4】

アルゴンとキセノンとを混合させてスパッタガスとした場合のスパッタガス圧力と比抵抗との関係を示す線図



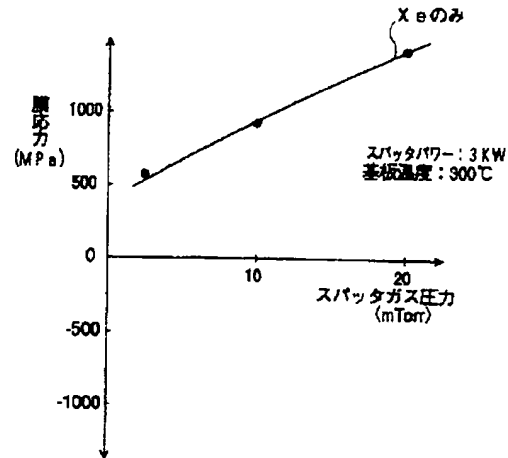
【図5】

本実施例のスパッタガスと従来のアルゴンのみを用いたスパッタガスとを比較してスパッタパワーと成長速度との関係を示す線図



【図6】

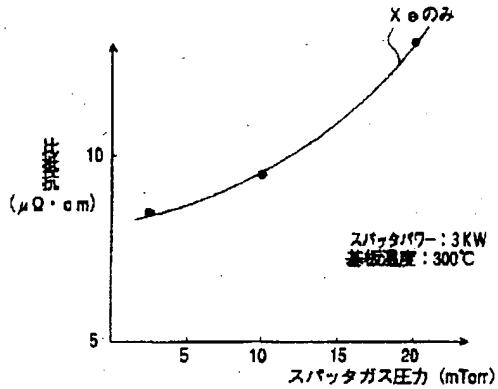
スパッタガスにキセノンを用いてタングステン膜を形成した場合の膜応力とスパッタガス圧力との関係線図





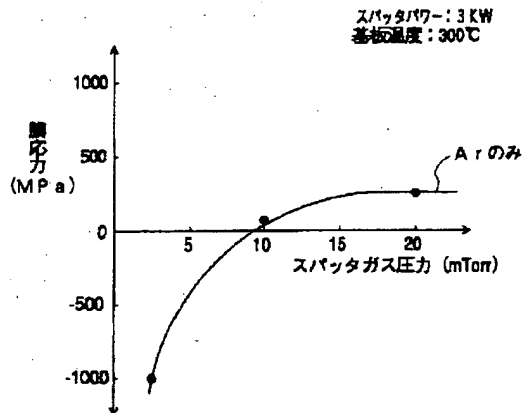
【図7】

スパッタガスにキセノンを用いてタングステン膜を形成した場合の比抵抗とスパッタガス圧力との関係線図



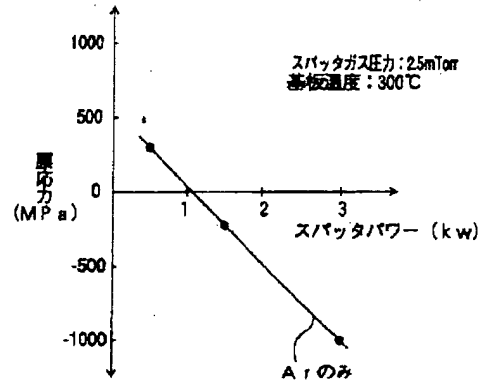
【図9】

スパッタガスにアルゴンを用いてタングステン膜を形成した場合の膜応力とスパッタガス圧力との関係線図



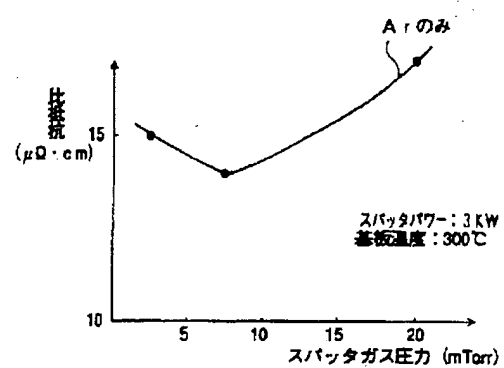
【図8】

スパッタガスにアルゴンを用いてタングステン膜を形成した場合の膜応力とスパッタパワーとの関係線図



【図10】

スパッタガスにアルゴンを用いてタングステン膜を形成した場合の比抵抗とスパッタガス圧力との関係線図



**This Page Blank (uspto)**